

PAT-NO: JP356035368A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 56035368 A

TITLE: PREPARATION OF CADMIUM PLATE FOR  
ALKALINE BATTERY

PUBN-DATE: April 8, 1981

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OSHITANI, MASAHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

YUASA BATTERY CO LTD

N/A

APPL-NO: JP54110610

APPL-DATE: August 29, 1979

INT-CL (IPC): H01M004/26, H01M004/80

US-CL-CURRENT: 429/222

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a plate with high performance at a low production cost by preparing a cadmium plate in such a way that a specific nickel-plated,

sintered  
iron fiber is impregnated with an aqueous solution containing cadmium  
nitrate  
and an organic corrosion inhibitor.

CONSTITUTION: A sintered iron fiber is impregnated with an aqueous  
solution  
containing cadmium nitrate and a small amount of an organic corrosion  
inhibitor  
such as methanol, polyethylene glycol, or carboxymethyl cellulose, dried,  
and  
treated with an alkaline solution, for example, treated by soaking it with  
caustic soda solution with specific gravity of 1.28, to convert cadmium  
nitrate  
to cadmium hydroxide, and thus a plate of cadmium hydroxide is obtained.  
As  
the sintered iron fiber, an iron fiber with a porosity of  $84 \sim 95\%$  and a  
diameter of  $4 \sim 100 \mu$ ; which is obtained from cutting, sintered in a  
reducing atmosphere, and nickel plated is used.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1981-37283D

DERWENT-WEEK: 198121

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Cadmium plate mfr. for alkaline battery - by plating iron fibre sintered body with nickel, impregnating with cadmium nitrate and corrosion inhibitor and dipping in alkaline soln.

PATENT-ASSIGNEE: YUASA BATTERY CO LTD[YUAS]

PRIORITY-DATA: 1979JP-0110610 (August 29, 1979)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
JP 56035368 A	April 8, 1981	N/A	000 N/A

INT-CL (IPC): H01M004/26

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 56035368A

BASIC-ABSTRACT:

An iron fibre sintered body having a porosity of 84-95% is plated with Ni. Fibre dia.of the iron fibre is 4-100 microns. The sintered body is impregnated with an aq. soln. contg. cadmium nitrate and a small amount of an organic corrosion inhibitor e.g. methyl alcohol, polyethylene glycol or carboxymethyl-cellulose. The impregnated sintered body is dipped in an alkaline soln. to convert cadmium nitrate into cadmium hydroxide by chemical

neutralisation.

In an example, Fe fibres having dia. of 14micron and a fibre length of 1-5 cm are annealed at 800-1000 deg.C in a reducing atmos. and pressed into a sheet of 0.85 m/m. The sheet is sintered at 900-1100 deg.C in a reducing atmos. for 15 minutes. The sintered sheet is electroplated with a Ni layer of 2-3 microns. The sintered sheet has a porosity of 91-93% and a tensile strength of 112 kg/cm<sup>2</sup>.

TITLE-TERMS: CADMIUM PLATE MANUFACTURE ALKALINE  
BATTERY PLATE IRON FIBRE SINTER  
BODY NICKEL IMPREGNATE CADMIUM NITRATE  
CORROSION INHIBIT DIP  
ALKALINE SOLUTION

DERWENT-CLASS: A85 L03

CPI-CODES: A12-E06; L03-E01B;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0013 0231 1279 1588 1981 2739

Multipunch Codes: 011 028 04- 147 198 231 240 252 336 60- 623 627 688  
720

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—35368

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

H 01 M 4/26

4/80

識別記号

庁内整理番号

2117—5H

7239—5H

⑬ 公開 昭和56年(1981)4月8日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ アルカリ電池カドミウム極板の製造法

高槻市城西町6番6号湯浅電池  
株式会社内

⑮ 特 願 昭54—110610

⑯ 出 願 人 湯浅電池株式会社

⑰ 出 願 昭54(1979)8月29日

高槻市城西町6番6号

⑱ 発 明 者 押谷政彦

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

アルカリ電池カドミウム極板の製造法

## 2. 特許請求の範囲

線径4～100μ、多孔度84～95%の鉄線  
難焼結体にニッケルメッキを施した後、この焼  
結体に硝酸カドミウムおよび少量のメチルアルコ  
ール、ポリエチレングリコール、カルボキシメチ  
ルセルローズ等の有機腐蝕防止剤を含む水溶液を  
含浸させ、後アルカリ溶液中で化学的に中和させ  
ることによって水酸化カドミウムを充填させるこ  
とを特徴とするアルカリ電池カドミウム極板の製  
造法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はアルカリ電池用特にカドミウム極板の  
製造方法に関するものである。

従来多孔性焼結基板を用いたアルカリ電池カド  
ミウム極板の製造方法は、ニッケルメッキ穿孔鋼  
板あるいはニッケルネットのごとき芯体にニッケ  
ル粉末を塗着せしめた後、還元性雰囲気中にて焼

結させた基板中に硝酸カドミウム溶液を真空含浸  
させ、アルカリ溶液中で陰極的に電解還元を行な  
い、水酸化カドミウム変化させる方法が行なわれ  
てきた。しかしながらこれらの方法は、高価なニ  
ッケル粉末を大量に使用しかつ複雑なる含浸工程  
を少なくとも8サイクルは繰返す必要があるため、  
高価なカドミウム極板となっている。大量のニ  
ッケル粉末を必要とする理由は、ニッケル粉末が微  
粒子であるため補助の意味でニッケルメッキ穿孔  
鋼板を使用したとしても、実用上の強度を得るた  
めには多孔度が80%前後に制限され、それ以上  
の多孔度では活物質含浸中あるいは充放電中にニ  
ッケル粉末焼結部分が芯体から剝離するためであ  
る。多孔度が小なる故に真空含浸時焼結体細孔内  
に保持される硝酸カドミウム溶液は少量となり、  
所定の活物質を充填させるためには通常8サイク  
ル以上を必要とする。又、電解還元においても大  
量の電気を必要とし、コスト的な面あるいは発  
生する水素等、取捨環境としても好ましいものでは  
ない。

本発明はこれら従来の製造法の種々の欠点を改良し、高性能でかつ非常に安価なアルカリ電池用カドミウム極板を提供することにある。

本発明は高価でかつ多孔性焼結体の作成困難なニッケル粉末を使用せず、鉄を切削加工することによって得られる線径 $4\mu\sim 100\mu$ の鉄繊維を用いる。この鉄繊維の価格はニッケル粉末の $\frac{1}{4}\sim\frac{1}{8}$ 程度の価格である。この鉄繊維をアニール処理し弾力性を除去した後、ローラで所定厚みにプレスし還元性雰囲気中で焼結せしめる。したがってニッケル粉末焼結体のごとき、ニッケルメッキ穿孔鋼板等の補強芯体を必要としない。この原因は鉄切削加工によって作成される鉄繊維は長さ数 $\text{cm}\sim 10\text{cm}$ もあり、繊維同志がたがいにかみ合って補強芯体を用いずとも充分なる強度を有するからである。この鉄繊維焼結体に $2\sim 3\mu$ 程度のニッケルメッキをほどこし、焼結式カドミウム負極用多孔性焼結基板とする。線径は細い程多孔度均一焼結基板が得られるが、切削加工の困難性から價格的に高くなるため $4\mu$ 程度が限度である。

- 3 -

一方あまり線径が大きくなると、焼結体の細孔が大となり活物質含浸時、焼結体の細孔に含まれる硝酸カドミウム溶液を保持することが困難になり、細孔外に流れ出るため不均一含浸となりやすく、 $100\mu$ 程度が限界である。

又、細い繊維を使用した場合は多孔度大なるものが使用でき、太い場合は多孔度小なるものしか使用できない。実用上不均一含浸が起らない範囲は $4\mu$ 繊維で多孔度 $95\%$ 、 $100\mu$ 繊維で $84\%$ 程度である。したがって線径 $4\mu\sim 100\mu$ を使用した場合の多孔度は、 $95\sim 84\%$ 程度のものが使用可能である。この多孔度は一般のニッケル焼結体が $80\%$ 前後に制限されているのに比較すれば、非常に多孔性大であり、焼結体内に存在する空間は従来のニッケル粉末焼結体にくらべ約倍程度もある。このニッケルメッキ鉄繊維焼結体に硝酸カドミウム、 $0.1\sim 10\%$ のメチルアルコール、ポリエチレングリコール、カルボキシメチルセルローズのごとき水に溶解性でかつ極性をもった公知の有機腐蝕防止剤、および水とを混合し

- 4 -

た水溶液を室温下で真空含浸せしめた後、 $80\sim 100^\circ\text{C}$ で約 $10\sim 15$ 分間乾燥せしめ、後アルカリ溶液例えば安価な苛性ソーダ溶液中で、化学的に中和せしめて、焼結体細孔内に水酸化カドミウムを充填せしめる。しかる後公知の化成を行なって硝酸根等の不純物を除去し、所定寸法の極板に切断し、カドミウム極板となす。

所定の活物質量を得るには多孔度によって変化するが、約 $4\sim 6$ サイクルこの工程をくり返す必要がある。一方これまでの多孔度 $80\%$ のニッケル粉末焼結体を用いて同様の工程で同様の充填量を得るためには、 $12\sim 15$ サイクルを必要とした。この原因は室温付近で硝酸カドミウム溶液を使用するため、一般に使用される含浸液温度 $70\sim 90^\circ\text{C}$ に比較し、溶解度の関係から低濃度溶液を使用せねばならない理由による。含浸時陰極還元を用いると、焼結体ニッケルの腐蝕は酸性硝酸カドミウムに浸漬している時のみであるため、通常 $1\sim 3\%$ 程度である。一方本発明の含浸法を用いた場合、焼結体が高多孔度なる故に含浸サイク

- 5 -

ルが少なく済むこと、含浸液温度が室温と低いことあるいは腐蝕防止剤を添加していること等より、ニッケルメッキのニッケル腐蝕量は $0.001\sim 0.1\%$ とほとんどなく、電解還元法によるものよりも少なかった。公知のごとく負極水酸カドミウム中に水酸化ニッケルが混合すると、長期過充電したものを放電した時著じるしい放電圧低下をかもしたすといった悪影響があるが、その点でも本発明法はすぐれたものである。

本発明の製造方法は、高多孔度、高強度なる焼結体と組みあわされたため、従来の含浸サイクル以下で所定の充填量を得ることができたのである。従来のニッケル粉末焼結体でも含浸可能であるが、低多孔度なる故に含浸工程を著じるしく繰り返さなければ、所定の充填量が得られず、非常にコストアップになり工業的価値は低い。

以下本発明の一実施例について詳述する。

平均線径 $14\mu$ の切削加工された鉄繊維で、繊維長 $1\sim 5\text{cm}$ 程度で互いにかみあった数 $10\text{m}$ の均一な落状のものを $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 程度の還元

- 6 -

性雰囲気中、アニールし、弾力性を除去した後、ローラでプレスをして厚み0.85%に調整する。そして900~1100℃の還元性雰囲気中約15分間焼結せしめる。このものの多孔度は93.5%、引張強度は90 $\mu$ /cm<sup>2</sup>である。このものを通常の電気メッキ処理によって鉄線維上に2~3 $\mu$ のニッケルメッキ層を作成する。このものの多孔度は91~93%で強度は112 $\mu$ /cm<sup>2</sup>、比抵抗は340 $\mu\Omega$ -cmである。この焼結体に比重1.67の硝酸カドミウム水溶液にメチルアルコールを約5%程度添加した水溶液を15~25℃の室温下で真空含浸する。含浸時間は約10分である。含浸後、90℃で約10分間乾燥し、水およびメチルアルコールを除去する。次いで比重1.28の苛性ソーダ中で約30分間かけて硝酸カドミウムを水酸化カドミウムに変化させる。得られた極板は比重1.24の苛性ソーダ中で通常の化成処理をほどこし、硝酸根等不純物を除去する。最後に所定寸法に切断してニッケル-カドミウム、銀-カドミウム等アルカリ電池負極として使用する。

- 7 -

上記本発明の方法で得られたカドミウム負極板(I)と従来のニッケル粉末焼結式カドミウム負極板(II)とをそれぞれ、ニッケル極を正極として負極容量制限の電池を作成し、 $\frac{1}{5}$ C及び2C放電して特性を比較したところ図に示されるごとく、本発明によるカドミウム負極板(I)の方が活物質利用率が大でかつ高率放電になるほど差が大きくなる傾向にある。この原因は同一活物質充填量の場合、高多孔度焼結体の方が残存多孔度が大なるため、反応に用いる電解液を多量に保持できるためではないかと推定される。

以上のごとく、本発明は價格的にも非常に安い負極カドミウム極を提供するのみならず、特性的にも従来品にくらべてすぐれており、工業的価値は大である。

#### 4. 図面の簡単な説明

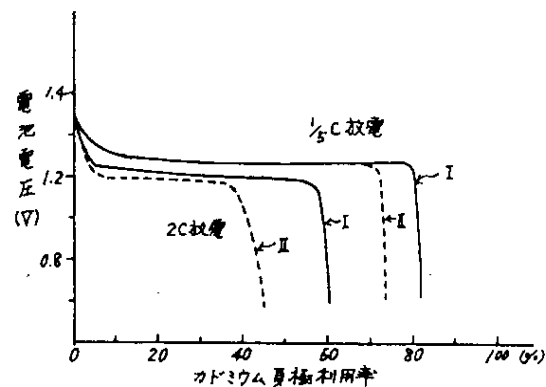
図は本発明によるカドミウム負極板と従来の焼結式カドミウム負極板を $\frac{1}{5}$ C放電、および2C放電を行ったときの比較特性図である。

I …本発明による負極板の場合

- 8 -

#### II …従来の焼結式カドミウム負極板の場合

出願人 湯浅電池株式会社



- 9 -